

Применение высокоосновного наноионита в капиллярном электрофорезе для разделения и концентрирования неорганических анионов

Д.В. Дзема*, Л.А. Карцова, Д.А. Поликарпова

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
Российская Федерация, 198504, г. Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26,*

**Адрес для переписки: Дзема Дарья Валерьевна, E-mail: dasha.dzema@gmail.com*

Поступила в редакцию 9 января 2017 г., после доработки – 14 февраля 2017 г.

Работа посвящена выявлению возможностей высокоосновного наноанионита на основе анионита типа АВ-17 в качестве модификатора фонового электролита в капиллярном электрофорезе (КЭ) для эффективного и селективного разделения неорганических анионов. Выявлено влияние концентрации наноионита в составе фонового электролита на величину и знак электроосмотического потока (ЭОП), а также эффективность и факторы разрешения при электрофоретическом разделении неорганических анионов. Впервые установлено, что добавка высокоосновного наноанионита в фоновый электролит в концентрации, превышающей 0.01 мМ по функциональным группам, приводит к обращению электроосмотического потока. Это свидетельствует о динамической модификации стенок кварцевого капилляра и приводит к росту эффективности и селективности разделения неорганических анионов по сравнению с результатами, получаемыми с традиционным катионным детергентом цетилтриметиламмоний бромидом (ЦТАБ). Предложен вариант одновременного электрофоретического разделения восьми неорганических анионов с использованием высокоосновного анионита. Выявлены возможности различных вариантов внутрикапиллярного концентрирования: стэкинга с усилением поля и электростэкинга. Разработанный вариант реализован при электрофоретическом определении неорганических анионов в моче.

Ключевые слова: капиллярный электрофорез, неорганические анионы, наноанионит, *on-line* концентрирование.

For citation: Analitika i kontrol' [Analytics and Control], 2017, vol. 21, no. 1, pp. 41-48

DOI: 10.15826/analitika.2017.21.1.004

Application of the highly basic nano-sized anionite for the capillary electrophoresis separation and on-line concentration of inorganic anions

Dzema D.V.*, Kartsova L.A., Polikarpova D.A.

*Saint-Petersburg State University, Institute of Chemistry
7/9 Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federatin*

**Corresponding author: Darya V. Dzema, E-mail: dasha.dzema@gmail.com*

Submitted 09 January 2017, received in revised form 14 February 2017

In this study, the possibilities of using the highly basic nano-sized anionite based on the anionite AB-17 as a modifier of the background electrolyte (BGE) in the capillary electrophoresis (CE) for the separation of inorganic anions was investigated. The influence of the concentration of nano-sized anionite in BGE on the velocity and direction of EOF as well as on the efficiency (*N*, t.p.) and peaks resolution (*R*) of inorganic anions was determined. It was established that the addition of the highly basic nano-sized anionite to the BGE (with the concentration of functional groups of nano-sized anionite more than 0.01 mM) leads to the reversal of the EOF. This indicates the dynamic modification of the silica capillary walls by the particles of nano-sized anionites and leads to the better efficiency (up to $600 \cdot 10^3$ t.p.) and increased resolution of inorganic anions compared to BGE containing conventional cationic surfactant – CTAB. Various on-line

concentration technics were applied to decrease the LOD of analytes. The LOD of inorganic anions with UV detection and nano-sized anionite as a modifier of BGE were 8-30 ng/ml in case of field amplified sample stacking and 1pg/ml – 7µg/ml for the electro stacking respectively. Thus, the new method of simultaneous electrophoretic determination of 8 inorganic anions was developed and realized for the quantitative analysis of inorganic anions in urine.

Key words: capillary electrophoresis, inorganic anions, strong basic nano-sized anionite, *on-line* concentration.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших аналитических приложений метода капиллярного электрофореза (КЭ) является определение неорганических и органических анионов, основанное на различиях в их электрофоретических подвижностях. К настоящему времени предложено и реализовано немало методик электрофоретического определения ионных аналитов в сложных матрицах [1-5]. Тем не менее, для разделения изомерных соединений или ионогенных аналитов с близкими значениями электрофоретических подвижностей методом КЭ существующие подходы часто оказываются непригодными. Метод «ионная хроматография – капиллярный электрофорез» (ИХ-КЭ), основанный на введении в фоновый электролит водорастворимых полимерных положительно заряженных модификаторов, на функциональных центрах которых происходит ионный обмен между противоионами полиэлектролита и разделяемыми анионами, обеспечивает рост эффективности и селективности разделения [6, 7]. Кроме того, введенный в фоновый электролит полимер может динамически модифицировать стенки кварцевого капилляра, приводя к обращению электроосмотического потока (ЭОП) [8, 9]. Так, в [8] обсуждается возможность использования поли(диаллилдиметиламмоний хлорида) для электрофоретического разделения органических кислот. Полимер выполняет функции модификатора поверхности капилляра и анионообменника: варьирование его содержания в фоновом электролите влияет на значения электрофоретических подвижностей анионов и факторы их разрешения. В [9], наряду с поли(хлоридом диаллилдиметиламмония), рассмотрены для этой цели полибрен и поли(бромид N-этил-4-винилпиридиний). Установлено, что в ряду полибрен – поли(хлорид диаллилдиметиламмония) – поли(бромид N-этил-4-винилпиридиний) возрастает способность полимера к ассоциации с определяемыми анионами. Введение в фоновый электролит поли(бромида N-этил-4-винилпиридиния)

обеспечивает разделение 11 неорганических анионов в течение 2 минут.

Метод ИХ-КЭ имеет преимущества и по сравнению с традиционной ионной хроматографией (ИХ): взаимодействие ионообменника с аналитом происходит в пределах одной фазы (не наблюдается уширения пиков, характерное для ИХ). Так, методика с применением катионного детергента цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) в качестве модификатора позволяет определить 10 органических кислот в течение 4 мин [1], что значительно быстрее, чем в случае ИХ.

Работы по применению водорастворимых полиэлектролитных полимеров для модификации стенок кварцевого капилляра хорошо известны как для электрофоретического разделения основных соединений [10], так и в ИХ-КЭ [11-13], однако публикации, посвященные выявлению возможностей наноразмерных твердых ионитов как альтернативы водорастворимым полимерам, отсутствуют. При этом большая ионообменная емкость и высокая адгезия к поверхности кварца позволяет рассматривать их в качестве перспективных модификаторов фонового электролита и стенок кварцевого капилляра для эффективного и селективного разделения неорганических и органических анионов методом ИХ-КЭ.

Данная работа посвящена выявлению указанных возможностей на примере высокоосновного наноанионита АВ-17 (рис. 1), синтезированного в научной группе д.х.н. А.М. Долгоносова [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. Деионизованная вода, метанол («ч.д.а.», «Sigma»), ацетонитрил (J.T.Baker), диметилформамид (ДМФА) (СК «Гранд»), цетилтриметиламмонийбромид («ч.д.а.», «Sigma»), диэтаноламин (ДЭА) («х.ч.», «Biochem»). Соли: фторид аммония, хлорид лития, сульфат калия, карбонат натрия безводный, нитрит натрия, нитрат натрия, гидрофосфат натрия, дигидрофосфат натрия, бромид натрия, а также оксид хрома (VI) (все «х.ч.» «Реахим», Санкт-Петербург).

Оборудование. В работе использовалась система капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ 105 М» (НПО «Люмэкс», г. Санкт-Петербург), со спектрофотометрическим детектором. Источник света – дейтериевая лампа, спектральный прибор – монохроматор с дифракционной решёткой (рабочий диапазон длин волн 190-400 нм). Водное термостатирование (от +10 °С до +50 °С). Способ ввода пробы: гидродинамический и электрокинетический.

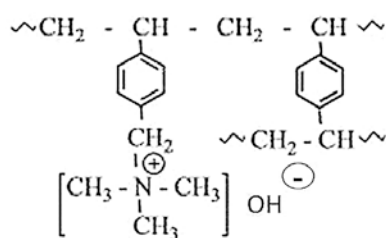


Рис. 1. Анионит типа АВ-17

Fig. 1. AB-17 anionite

Кварцевые капилляры с внешним полиимидным покрытием (внутренний диаметр 75 мкм, общая длина 60 см, эффективная длина 50 см). Обработку результатов проводили с помощью программного обеспечения «Эльфوران». Навески для приготовления модельных растворов солей брали на весах фирмы «Sartorius» ($d = 0.001$ мг (0.5 г)).

Приготовление стандартных растворов.

Модельные растворы солей неорганических кислот готовили растворением точной навески вещества (1 мг) в 1 мл деионизованной воды в пластиковых микропробирках объемом 1.5 мл. Рабочие растворы (50, 5, 0.5, 0.05 мкг/мл и 10, 1, 0.1 нг/мл) получали разбавлением деионизованной водой с помощью автоматического дозатора.

В качестве модификатора фонового электролита использовали водную безэлектролитную суспензию высокоосновного анионита типа АВ-17х8 в ОН-форме (**НИА**), которую разбавляли соответствующим фоновым электролитом. Размер частиц 100-200 нм. Концентрация по функциональным группам составляла 43 мМ, твердой фазе – ~20 г/л.

Стандартный 200 мМ раствор ДЭА готовили растворением точной навески вещества (84 мг) в 40 мл деионизованной воды в пластиковых мерных цилиндрах объемом 50 мл. Стандартные растворы 10 мМ и 20 мМ оксида хрома (VI) готовили растворением точной навески вещества (4 и 8 мг) в 40 мл деионизованной воды в пластиковых мерных цилиндрах объемом 50 мл. Стандартный 3.3 мМ раствор ЦТАБ готовили растворением точной навески вещества (48 мг) в 40 мл деионизованной воды в пластиковых мерных цилиндрах объемом 50 мл.

Для электрофоретического разделения неорганических анионов испытаны следующие составы фоновых электролитов:

- (1) 20 мМ ДЭА, 5 мМ CrO_3 , 1.65 мМ ЦТАБ;
- (2) 10, 20, 40 мМ ДЭА, 5 мМ CrO_3 , 0.015, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2 мМ НИА;
- (3) 40 мМ ДЭА, 5 мМ CrO_3 , 0.05 мМ НИА, 5, 10 и 15 % об. метанола или ацетонитрила.

Создание динамического покрытия стенок капилляра высокоосновным наноионитом. Модификацию осуществляли промыванием кварцевого капилляра 0.1 мМ водным раствором наноанионита в течение 30 минут, затем 10 минут – буферным раствором, в котором и проводили последующий электрофоретический анализ.

Электрофоретическое разделение неорганических анионов. Электрофоретическое разделение неорганических анионов проводили в фоновых электролитах (1), (2) и (3). Условия: гидродинамический ввод пробы 2 с, 3 кПа; косвенное фотометрическое детектирование 254 нм, концентрация анионов 50 мкг/мл. Анализ проводили на обращенной полярности, напряжение -20 кВ. Перед началом работы с новым фоновым электролитом капилляр промывали 0.1 М HCl (30 минут), водой (5 минут), 0.1 М NaOH (30 минут), затем – фоновым

электролитом (10 минут). Между анализами капилляр промывали также фоновым электролитом (3 минуты). В процессе работы капилляр термостатировали при 20 °С.

On-line концентрирование неорганических анионов с высокоосновным наноионитом в составе фонового электролита. On-line концентрирование проводили в фоновом электролите состава 5 мМ CrO_3 , 0.05 мМ НИА, 40 мМ ДЭА, 10 % об. метанола. Косвенное фотометрическое детектирование: 254 нм, -20 кВ, 20 °С.

Стэкинг с усилением поля

Рабочие растворы неорганических анионов концентрацией 50, 5, 0.5, 0.05 мкг/мл вводили в капилляр гидродинамически: время ввода пробы – 2, 10, 15, 25, 40, 60, 100 с при давлении 3 кПа, и 60 с при давлении 6 кПа (далее по тексту обозначается 60с × 6 кПа).

Электростэкинг

Рабочие растворы неорганических анионов концентрацией 50, 5, 0.5, 0.05 мкг/мл вводили в капилляр электрокинетически (напряжение -10 кВ, ввод пробы 2, 5, 10 и 15 с; напряжение -15 кВ, ввод пробы 2, 5 и 10 с; напряжение -20 кВ, ввод пробы 5 с).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наноиониты – полимерные иониты с частицами нанометровых размеров – являются гиперзаряженными ионами и/или ионообменниками, формирующими устойчивые водные суспензии. В [14] получены наносуспензии высокоосновного анионита с матрицей сополимера стирола и 8 % дивинилбензола. Размеры частиц варьировались в диапазоне 50-250 нм. Большая ионообменная емкость подобных ионитов и высокая адгезия к поверхности кварца позволяет рассматривать их как перспективные модификаторы фонового электролита и стенок кварцевого капилляра для селективного разделения неорганических и органических анионов методом «ИХ-КЭ».

Создание динамического покрытия стенок кварцевого капилляра высокоосновным наноионитом

Первоначально необходимо было выявить способность высокоосновного анионита модифицировать стенки капилляра. Для этого капилляр предварительно промывали водным раствором анионита в концентрациях 0.005, 0.01, 0.05 и 0.1 мМ, после чего промывали водой для удаления избытка не сорбировавшихся на поверхности капилляра частиц анионита и фоновым электролитом (10 мМ ацетатный буферный раствор pH = 3). Показано, что концентрация анионита, необходимая для создания устойчивого покрытия капилляра и обраще-

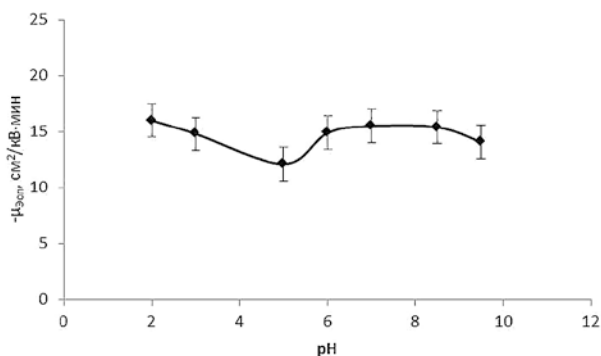


Рис. 2. Зависимость скорости ЭОП от pH. Фоновые электролиты – ацетатный буфер pH = 2, 3 и 5 (5, 10 и 20 мМ соответственно), буферный раствор на основе ДЭА и CrO_3 pH = 6, 7, 8.5 и 9.5 (5 мМ CrO_3 , 10, 20, 30 и 40 мМ ДЭА соответственно)

Fig. 2. Dependence of the EOF migration time on the pH of the background electrolyte: acetate buffer pH 2; 3; 5 (5, 10 and 20 mM respectively), buffer solutions based on DEA and CrO_3 pH 6; 7; 8.5; 9.5 (5 mM CrO_3 , 10, 20, 30 and 40 mM DEA respectively)

ния ЭОП составляет 0.01 мМ. При этом, величина ЭОП фактически не зависит от pH фонового электролита (рис. 2), а создаваемое покрытие стабильно в широком диапазоне pH = (2-9,5). Удаление его было возможно лишь в результате длительной (1.5-2 часа) промывки капилляра последовательно кислотой (0.1 М HCl), водой и щелочью (0.1 М NaOH).

Электрофоретическое разделение неорганических анионов с высокоосновным анионитом в составе фонового электролита

Поскольку обсуждаемый в работе высокоосновный анионит способен динамически модифицировать стенки капилляра и обращать ЭОП, он может служить альтернативой традиционному катионному детергенту ЦТАБ, а его высокая анионообменная емкость позволяла надеяться на повышение эффективности и селективности разделения неорганических анионов с его участием.

Замена ЦТАБ на высокоосновный анионит привела к увеличению эффективности определе-

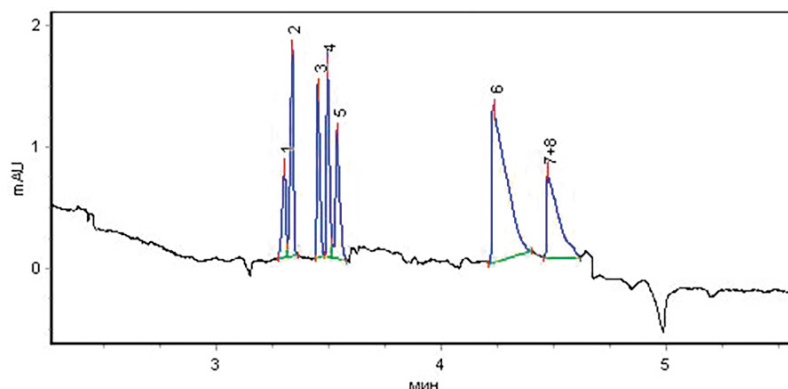


Рис. 3. Электрофореграммы модельной смеси анионов (50 мкг/мл): 1 – Br^- , 2 – Cl^- , 3 – NO_2^- , 4 – SO_4^{2-} , 5 – NO_3^- , 6 – F^- , 7 – HPO_4^{2-} , 8 – CO_3^{2-} . УФ-косвенное детектирование, 254 нм. Ввод пробы: 2с, 3 кПа. Напряжение: -20 кВ, фоновый электролит 5 мМ CrO_3 , 40 мМ ДЭА, 0.05 НИА

Fig. 3. Electropherograms of the modal mixture of anions (50 $\mu\text{g/ml}$): 1 – Br^- , 2 – Cl^- , 3 – NO_2^- , 4 – SO_4^{2-} , 5 – NO_3^- , 6 – F^- , 7 – HPO_4^{2-} , 8 – CO_3^{2-} . UV-detection, 254 nm. Sample injection: 2s, 3 kPa. Voltage -20 kV, BGE 5 mM CrO_3 , 40 mM DEA, 0.05 nano-sized anionite

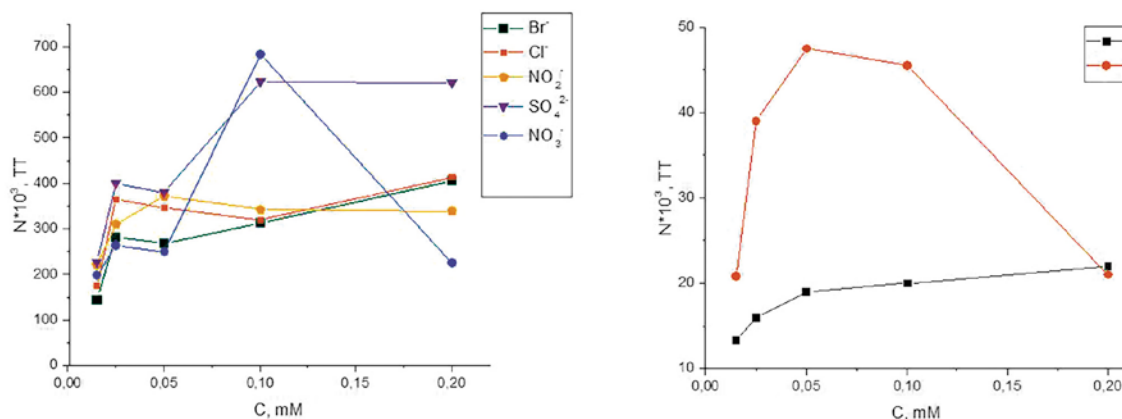


Рис. 4. Зависимость эффективности (N , т.т.) от концентрации НИА в фоновом электролите при электрофоретическом определении неорганических анионов. УФ детектирование, 254 нм. -20 кВ. Гидродинамический ввод пробы 2с, 3 кПа

Fig. 4. Dependence of the efficiency (N , t.p.) of inorganic anions on the concentration of nano-sized anionite in the BGE. UV-detection, 254 nm. Voltage -20 kV, sample injection: 2s, 3 kPa

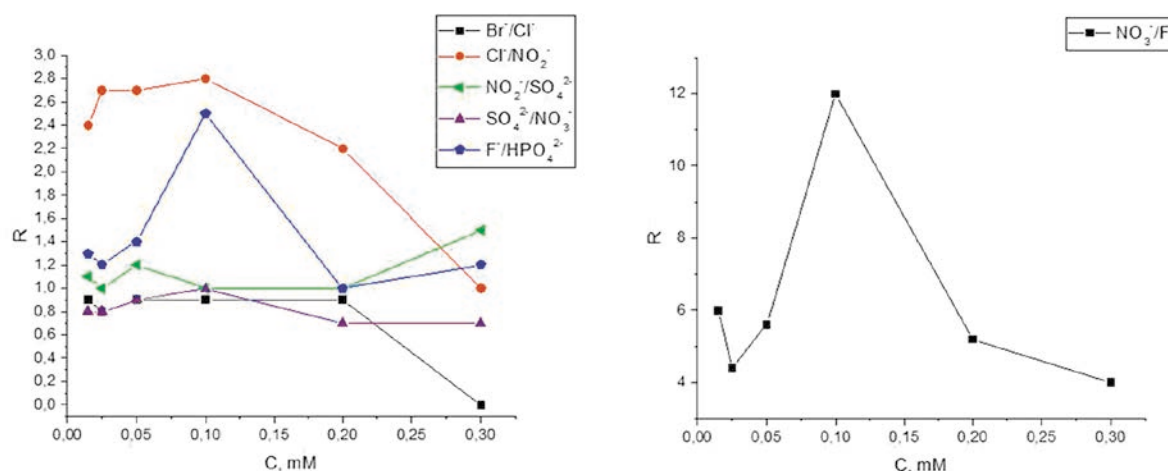


Рис. 5. Зависимость факторов разрешения неорганических анионов от концентрации НИА в фоновом электролите: УФ-детектирование, 254 нм, напряжение -20 кВ, ввод пробы 2с, 3 кПа

Fig. 5. Dependence of the resolution factors of inorganic anions on the concentration of nano-sized anionite in the BGE: UV-detection, 254 nm, voltage -20 kV, sample injection 2s, 3 kPa

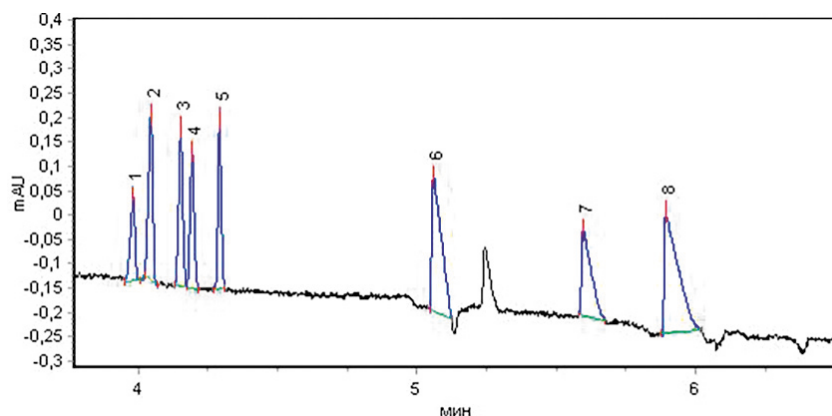


Рис. 6. Электрофореграмма смеси анионов: 1 – Br, 2 – Cl, 3 – NO₂⁻, 4 – SO₄²⁻, 5 – NO₃⁻, 6 – F⁻, 7 – HPO₄²⁻, 8 – CO₃²⁻. Косвенное УФ-детектирование, 254 нм. Ввод пробы: 2с × 6 кПа, -20 кВ. Фоновый электролит 5 мМ CrO₃, 40 мМ ДЭА, 0.05 мМ НИА, 10 % об. CH₃OH

Fig. 6. Electropherogram of the anions mixture: 1 – Br, 2 – Cl, 3 – NO₂⁻, 4 – SO₄²⁻, 5 – NO₃⁻, 6 – F⁻, 7 – HPO₄²⁻, 8 – CO₃²⁻. UV-detection, 254 nm. Sample injection: 2 s × 6 kPa, -20 kV. Background electrolyte composition: 5 mM CrO₃, 40 mM DEA, 0.05 mM nano-sized anionite, 10 % vol. CH₃OH

ния хлорид-, нитрат-, нитрит- и сульфат-ионов (рис. 3). Причем, значения эффективностей возрастали при увеличении концентрации анионита в фоновом электролите (рис. 4) в диапазоне 0.015–0.20 мМ.

Аналогичное влияние анионита в составе фонового электролита обнаружено и на факторы разрешения, максимальные значения которых достигаются при концентрации НИА ~0.1 мМ (рис. 5): по сравнению с ЦТАБ они возросли в 1.25–2 раза для пар Cl⁻/NO₂⁻, NO₂⁻/F⁻ и F⁻/HPO₄²⁻. Тем не менее, проведение электрофоретического разделения анионов с указанным содержанием НИА приводило к необратимой агломерации частиц наноионита на стенках кварцевого капилляра, что со временем (10–12 циклов) делает его непригодным для последующих анализов.

Таким образом, в работе была предложена следующая схема модифицирования капилляра с последующим проведением анализа:

- модифицирование капилляра фоновым электролитом, содержащим 0.1 мМ НИА в течение 10 минут перед проведением анализа, в результате чего создается прочный физически-адсорбированный слой частиц анионита на поверхности капилляра, продуцирующий обращенный ЭОП;
- проведение анализа в фоновом электролите, содержащем 0.05 мМ НИА.

Показано, что использование для проведения анализов фонового электролита, содержащего НИА в концентрации 0.05 мМ (после предварительной модификации стенок капилляра 0.1 мМ раствором анионита) также обеспечивает высокие значения эффективности и селективности разделения неорганических анионов, но, при этом, продолжительность работы такого капилляра увеличивается до 80–90 циклов анализов.

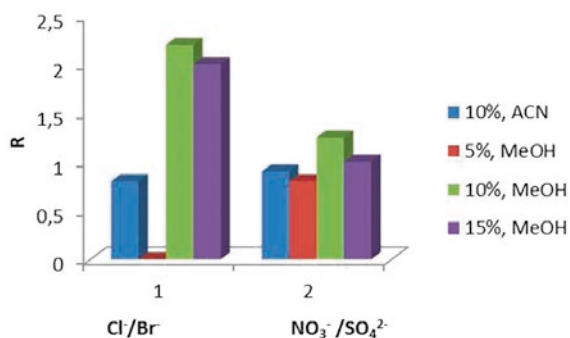


Рис. 7. Зависимость факторов разрешения ионов Cl⁻/Br⁻ и NO₃⁻/SO₄²⁻ от природы и концентрации органической добавки

Fig. 7. Dependence of the Cl⁻/Br⁻ and NO₃⁻/SO₄²⁻ resolution on the concentration and type of organic additives into the BGE

Полное электрофоретическое разделение 8 анионов с высокими значениями эффективности (64 000–547 000 теоретических тарелок – т.т.) и факторами разрешения (1.0–12.7) достигнуто при следующем составе фонового электролита: 5 мМ CrO₃, 40 мМ ДЭА, 10 % MeOH, НИА 0.05 мМ (рис. 6).

Критерием выбора концентрации (5, 10, 15 % об.) и природы (ацетонитрил, метанол) органиче-

ской добавки являлись значения факторов разрешения для пар анионов Br⁻/Cl⁻ и NO₃⁻/SO₄²⁻ (рис. 7).

Пределы обнаружения (ПО) аналитов, рассчитанные по соотношению сигнал/шум = 3 : 1, оказались равными 4–14 мкг/мл, что выше, достигаемых с традиционным катионным детергентом – ЦТАБ (~0.5 мкг/мл). Подобный эффект может быть объяснен собственным поглощением частиц анионита в УФ области спектра. Последние, связываясь с разделяемыми анионами, уменьшают разность в поглощении хромофорной добавки, присутствующей в буфере и поглощающей на длине волны детектирования (254 нм), и разделяемых аналитов.

Для снижения ПО выявлены возможности различных вариантов *on-line* концентрирования с использованием динамически модифицированного высокоосновным анионитом капилляра: стэкинга с усилением поля и электростэкинга (табл.). Варьировали степень разбавления пробы, время ввода пробы и давление в случае стэкинга с усилением поля и напряжение в случае электростэкинга.

Факторы концентрирования (SEF_h) определяли по формуле

$$SEF_h = \frac{h_1}{h_2} \cdot r, \text{ где}$$

h_1 – высота пика соответствующего аналита при концентрировании; h_2 – высота пика при стан-

Таблица

Пределы обнаружения и коэффициенты концентрирования неорганических анионов для различных вариантов *on-line* концентрирования

Table

LODs and SEF_h of inorganic anions for the different types of *on-line* concentration

Тип концентрирования	Условия ввода пробы	Характеристики концентрирования							
Стэкинг с усилением поля	Гидродинамический ввод: 2 с × 3 кПа, раствор пробы - фоновый электролит	Предел обнаружения, мкг/мл							
		Br ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	HPO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻
		12.3	5.5	7.4	7.4	5.8	10.5	14.7	4.3
	Гидродинамический ввод: 100 с × 3 кПа, раствор пробы - вода	Пределы обнаружения, нг/мл							
		Br ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	HPO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻
		29.7	10.5	16.0	16.9	23.9	8.2	19.3	13.6
Электро-стэкинг	Электрокинетический ввод: 2 с -10 кВ, раствор пробы - фоновый электролит	Пределы обнаружения, мкг/мл							
		Br ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	HPO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻
		5.2	2.3	4.6	3.6	3.1	5.7	9.6	4.1
	Электрокинетический ввод: (1) 3 с -22 кВ; (2) 2 с -22 кВ. Раствор пробы – вода	Пределы обнаружения, нг/мл, пг/мл*							
		(1)Br ⁻	(2)Cl ⁻	(1)NO ₂ ⁻	(1)NO ₃ ⁻	(2)SO ₄ ²⁻	(2)F ⁻	(2)HPO ₄ ²⁻	(2)CO ₃ ²⁻
		7.2	0.4	5.8	4.7	5.1*	1.7*	1.0*	1.6*
		SEF _h							
		720	6250	790	771	603 000	1 309 640	4 238 300	2 575 300

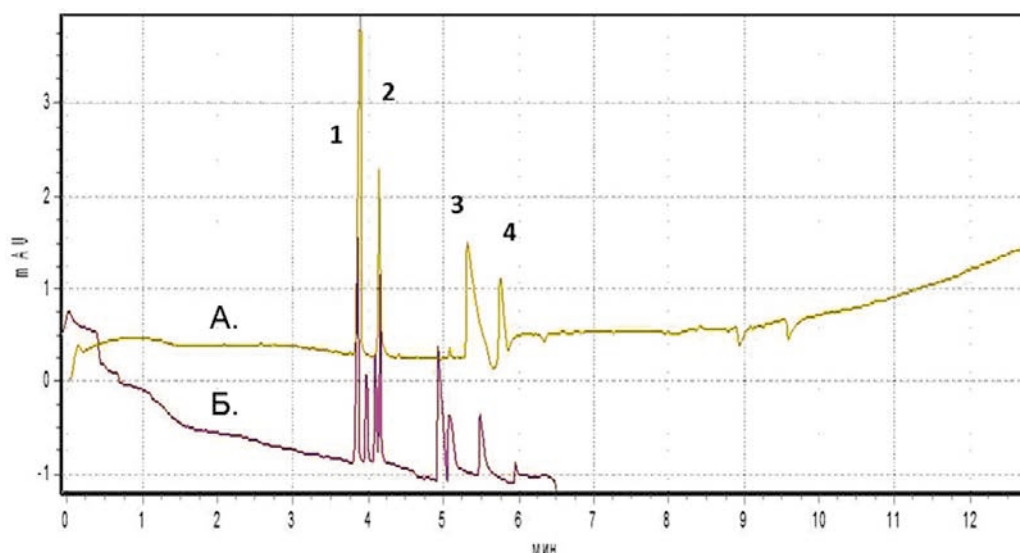


Рис. 8. А – электрофореграмма пробы мочи, разбавленной в 200 раз деионизованной водой (рН пробы 6.5), $n = 3$, $P = 0.95$. Б – электрофореграмма модельной смеси анионов: 1 – Cl^- , 2 – SO_4^{2-} , 3 – HPO_4^{2-} , 4 – CO_3^{2-} ; детектирование: фотометрическое, косвенное, 254 нм. Ввод пробы электрокинетический: 2 с, -22 кВ. Напряжение: -20 кВ. Фоновый электролит 5 мМ CrO_3 , 40 мМ ДЭА, 0.05 мМ НИА, 10 % об. метанола

Fig. 8. A - electropherogram of the urine sample dissolved 200 times, B – electropherogram of the standard anions mixture: 1 – Cl^- , 2 – SO_4^{2-} , 3 – HPO_4^{2-} , 4 – CO_3^{2-} . UV-detection, 254 nm, sample injection 2 s, -22 kV. Voltage -20 kV. BGE composition of 5 mM CrO_3 , 40 mM DEA, 0.05 mM nano-sized anionite, 10 % vol. of methanol

дартных условиях (2 с, 3 кПа – стэкинг с усилением поля; 2 с, -10 кВ – электростэкинг); γ – коэффициент разбавления.

Найдены условия ввода смеси анионов в режиме стэкинга с усилением поля (100 с, 3 кПа), при которых достигнуты факторы концентрирования $250 \div 720$, что позволило снизить ПО анионов на 2-3 порядка.

Однако более результативным оказался электростэкинг. Аналиты концентрируются на границе между низкопроводящей зоной и буферным электролитом. Использовали режим отрицательной полярности: ввод пробы с катодного конца капилляра. Варьировали время электрокинетического ввода пробы (1-20 с), напряжение – (10-22) кВ, степень разбавления пробы. После каждого ввода пробы раствор с модельной смесью аналитов заменяли на новый, что связано с изменением состава пробы при ее электрокинетическом вводе. Самые высокие факторы концентрирования и низкие ПО получены для фосфат-, карбонат- и сульфат-ионов, что обусловлено селективным вводом многозарядных анионов. Степени концентрирования для последних достигали нескольких миллионов, а пределы обнаружения – несколько пкг (табл.).

Разработанные условия высокоэффективного и чувствительного электрофоретического варианта определения неорганических анионов с использованием высокоосновного анионита в качестве модификатора фонового электролита реализованы при определении анионного состава мочи (рис. 8): $C(\text{Cl}^-) = 2.9 \pm 0.4$ мг/мл, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 1.4 \pm 0.2$ мг/мл, $C(\text{HPO}_4^{2-}) = 1.9 \pm 0.3$ мг/мл, $C(\text{CO}_3^{2-}) = 0.618 \pm 0.06$ мг/мл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые установлено, что добавка высокоосновного nano-анионита, введенного в фоновый электролит в концентрации, превышающей 0.01 мМ по функциональным группам, приводит к обращению электроосмотического потока, что свидетельствует о динамической модификации стенок кварцевого капилляра и приводит к улучшению эффективности и селективности разделения неорганических анионов по сравнению с результатами, получаемыми с традиционным катионным детергентом – ЦТАБ. Предложен вариант одновременного электрофоретического разделения восьми неорганических анионов с использованием высокоосновного анионита. Выявлены возможности различных вариантов внутрикапиллярного концентрирования: ПО 8-30 нг/мл в случае стэкинга с усилением поля и 1 пг/мл – 7 мкг/мл – для электростэкинга. Разработанный вариант реализован при электрофоретическом определении неорганических анионов в моче.

ЛИТЕРАТУРА

1. Комарова Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «Капель». С.-Пб.: ООО «Веда», 2006. 212 с.
2. Fritz J.S. Recent developments in the separation of inorganic and small organic ions by capillary electrophoresis // J. Chrom. A. 2000. V. 844. P. 261-275.
3. Doble P., Haddad P.R. Use of Electrolytes Containing Multiple Co-Anions in the Analysis of Anions by Capillary Electrophoresis Using Indirect Absorbance Detection // Anal. Chem. 1999. V. 71. P. 15-22.
4. Okada T. Design of chromatographic and electrophoretic separation based on ion-pair formation of aromatic disul-

fonates with polyammonium ions // *Anal. Chem.* 1996. V. 68. P. 1158-1163.

5. Jones W.R., Jandik P. Various approaches to analysis of difficult sample matrices of anions using capillary ion electrophoresis // *J. Chromatogr.* 1992. V. 608. P. 385-393.

6. Terabe S., Isemura T. Ion-exchange electrokinetic chromatography with polymer ions for the separation of isomeric ions having identical electrophoretic mobilities // *Anal. Chem.* 1990. V. 62. P. 650-652.

7. Terabe S., Isemura T. Effect of polymer ion concentrations on migration velocities in ion-exchange electrokinetic chromatography // *J. Chromatogr.* 1990. V. 515. P. 667-676.

8. Li J., Ding W., Fritz J.S. Separation of anions by ion chromatography – capillary electrophoresis // *J. Chrom. A.* 2000. V. 879. P. 245-257.

9. Use of cationic polymers for the simultaneous determination of inorganic anions and metal-4-(2-pyridylazo)resorcinolato chelates in kinetic differentiation-mode capillary electrophoresis / O.V. Krokhin [et al.] // *J. Chrom. A.* 1997. V. 776. P. 329-336.

10. Потолицына В.Е., Карцова Л.А., Бессонова Е.А. Эллипсометрический контроль сорбции белков при использовании PLOT-колонок с дендритной стационарной фазой // *Аналитика и контроль*, 2014. Т. 18, № 1. С. 82-90.

11. Breadmore M.C., Haddad P.R., Fritz J.S. Optimisation of the separation of anions by ion chromatography–capillary electrophoresis using indirect UV detection // *J. Chrom. A.* 2001. V. 920. P. 31-40.

12. Stathakis C., Cassidy R.M. Cationic polymers for selectivity control in the capillary electrophoretic separation of inorganic anions // *Anal. Chem.*, 1994. V. 66. P. 2110-2115.

13. Stathakis C., Cassidy R.M., Effect of electrolyte composition in the capillary electrophoretic separation of inorganic/organic anions in the presence of cationic polymers // *J. Chromatogr. A.* 1995. V. 699. P. 353-361.

14. Получение, свойства и применение коллоидных растворов наноразмерных ионитов / А.М. Долгоносков [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. Т.16, №4. С.400-414. <http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20160401.pdf>.

REFERENCES

1. Komarova N.V., Kamentsev Y.S. *Prakticheskoe rukovodstvo po ispol'zovaniyu sistem kapillarnogo ehlektroforeza «Kapel'»* [Practical guidance on the use of capillary electrophoresis systems "Capel"]. Saint-Petersburg, "Veda", 2006. 212 p. (in Russian).

2. Fritz J.S. Recent developments in the separation of inorganic and small organic ions by capillary electrophoresis. *Journal Chromatography A*, 2000, vol. 844, pp. 261 - 275. DOI: 10.1016/S0021-9673(00)00186-2.

3. Doble P., Haddad P.R. Use of Electrolytes Containing Multiple Co-Anions in the Analysis of Anions by Capillary

Electrophoresis Using Indirect Absorbance Detection. *Analytical Chemistry*, 1999, vol. 71, pp. 15-22. DOI: 10.1021/ac9711955.

4. Okada T. Design of chromatographic and electrophoretic separation based on ion-pair formation of aromatic disulfonates with polyammonium ions. *Analytical Chemistry*, 1996, vol. 68, pp. 1158-1163. DOI: 10.1021/ac951096w.

5. Jones W.R., Jandik P. Various approaches to analysis of difficult sample matrices of anions using capillary ion electrophoresis. *Journal Chromatography*, 1992, vol. 608, pp. 385-393. DOI: 10.1016/0021-9673(92)87146-Y.

6. Terabe S., Isemura T. Ion-exchange electrokinetic chromatography with polymer ions for the separation of isomeric ions having identical electrophoretic mobilities. *Analytical Chemistry*, 1990, vol. 62, pp. 650-652. DOI: 10.1021/ac00205a022.

7. Terabe S., Isemura T. Effect of polymer ion concentrations on migration velocities in ion-exchange electrokinetic chromatography, *Journal Chromatography*, 1990, vol. 515, pp. 667-676. DOI: 10.1016/S0021-9673(01)89368-7.

8. Li J., Ding W., Fritz J.S. Separation of anions by ion chromatography–capillary electrophoresis, *Journal Chromatography A*, 2000, vol. 879, pp. 245-257. DOI: 10.1016/S0021-9673(00)00296-X.

9. Krokhin O.V., Hoshino H., Shpigun O.A., Youtsuyanagi T. Use of cationic polymers for the simultaneous determination of inorganic anions and metal-4-(2-pyridylazo)resorcinolato chelates in kinetic differentiation-mode capillary electrophoresis, *Journal Chromatography A*, 1997, vol. 776, pp. 329-336. DOI: 10.1016/S0021-9673(97)00420-2.

10. Potolitsyna V., Kartsova L., Bessonova E. [Ellipsometric control of protein sorption on plotcolumns with dendritic stationary phase]. *Analitika i kontrol'* [Analytica and control], 2014, vol. 18, no. 1, pp. 82-90 (in Russian). DOI: 10.15826/analitika.2014.18.1.009.

11. Breadmore M.C., Haddad P.R., Fritz J.S. Optimization of the separation of anions by ion chromatography–capillary electrophoresis using indirect UV detection, *Journal Chromatography A*, 2001, vol. 920, pp. 31-40. DOI: 10.1016/S0021-9673(00)01263-2.

12. Stathakis C., Cassidy R.M. Cationic polymers for selectivity control in the capillary electrophoretic separation of inorganic anions, *Analytical Chemistry*, 1994, vol. 66, pp. 2110-2115. DOI: 10.1021/ac00085a029.

13. Stathakis C., Cassidy R.M., Effect of electrolyte composition in the capillary electrophoretic separation of inorganic/organic anions in the presence of cationic polymers, *Journal Chromatography A*, 1995, vol. 699, pp. 353-361. DOI: 10.1016/0021-9673(95)00150-L.

14. Dolgonosov A.M., Khamizov A.D., Kolotilina N.K., Shayhina S.U., Yevstigneyeva P.V. [Preparation, properties and applications of colloidal solutions of nano-sized ion exchangers]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorption and chromatography processes], 2016. vol.16, no.4, pp. 400-414 (in Russian). <http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20160401.pdf>.